

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年8月25日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078812 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 33/00, C23C 14/28, C30B 29/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000420

(22) 国際出願日: 2005年1月14日 (14.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-042170 2004年2月18日 (18.02.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校
法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒
1690071 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo
(JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 一ノ瀬昇 (ICHINOSE, Noboru) [JP/JP]; 〒1690072 東京都新宿区大

久保3丁目4番1号 学校法人早稲田大学理工学
部内 Tokyo (JP). 島村清史 (SHIMAMURA, Kiyoshi)
[JP/JP]; 〒1690051 東京都新宿区西早稲田2丁目8番
26号 学校法人早稲田大学各務記念材料技術研究
所内 Tokyo (JP). 青木和夫 (AOKI, Kazuo) [JP/JP]; 〒
1760022 東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社
光波内 Tokyo (JP). ガルシアビジョラエンカルナシ
オンアントニア (GARCIA VILLORA, Encarnacion
Antonia) [ES/JP]; 〒1760022 東京都練馬区向山2丁目
6番8号 株式会社光波内 Tokyo (JP).

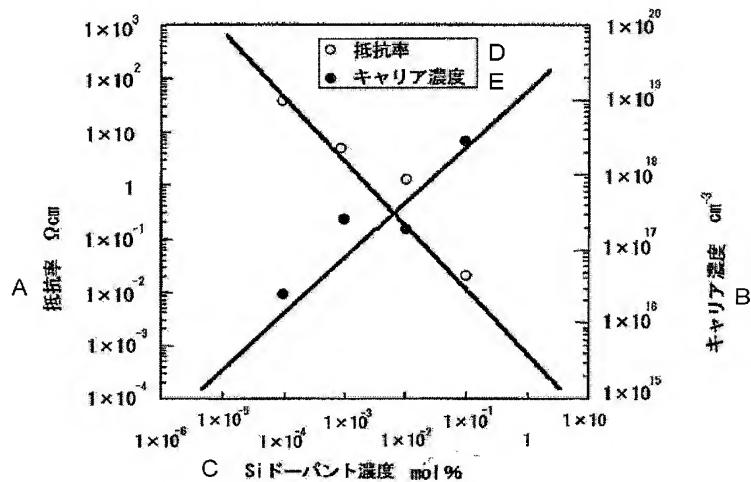
(74) 代理人: 平田忠雄 (HIRATA, Tadao); 〒1020075 東京
都千代田区三番町1番地13 ワールド・ワイド・
センター 平田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING CONDUCTIVITY OF Ga₂O₃ SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: Ga₂O₃系単結晶の導電率制御方法



A.. RESISTIVITY Ωcm

B.. CARRIER CONCENTRATION cm⁻³

C.. Si DOPANT CONCENTRATION mol%

D.. RESISTIVITY

E.. CARRIER CONCENTRATION

(57) Abstract: Disclosed is a method for controlling the conductivity of a Ga₂O₃ single crystal which enables to efficiently control the conductivity of a β -Ga₂O₃ single crystal. A light-emitting device comprises an n-type β -Ga₂O₃ substrate, and an n-type β -AlGaO₃ cladding layer, an active layer, a p-type β -AlGaO₃ cladding layer and a p-type β -Ga₂O₃ contact layer sequentially arranged on the n-type β -Ga₂O₃ substrate. By changing the Si concentration from 1×10^{-5} mol% to 1 mol%, the resistivity is controlled within the range from 2.0×10^{-3} Ω cm to 8×10^2 Ω cm and the carrier concentration is controlled within the range from $5.5 \times 10^{15}/cm^3$ to $2.0 \times 10^{19}/cm^3$.

[続葉有]

WO 2005/078812 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: β -Ga₂O₃系単結晶の導電性制御を効率よく行うことができるGa₂O₃系単結晶の導電率制御方法を提供する。この発光素子は、n型 β -Ga₂O₃基板と、このn型 β -Ga₂O₃基板の上に、n型 β -AlGaO₃クラッド層、活性層、p型 β -AlGaO₃クラッド層およびp型 β -Ga₂O₃コンタクト層とを備える。Si濃度を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol\%}$ に変化させることにより、抵抗率が $2.0 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 、キャリア濃度が $5.5 \times 10^{15} \sim 2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲に制御するものである。

明 細 書

Ga₂O₃系単結晶の導電率制御方法

技術分野

[0001] 本発明は、Ga₂O₃系単結晶の導電率制御方法に関し、特に、Ga₂O₃系単結晶の導電性制御を効率よく行うことができるGa₂O₃系単結晶の導電率制御方法に関する。

背景技術

[0002] 紫外領域での発光素子は、水銀フリーの蛍光灯の実現、クリーンな環境を提供する光触媒、より高密度記録を実現する新世代DVD等で特に大きな期待がもたれてい。このような背景から、GaN系青色発光素子が実現されている(例えば、特許文献1参照。)。

[0003] 特許文献1には、サファイア基板と、サファイア基板上に形成されたバッファ層と、バッファ層上に形成されたn型窒化ガリウム系化合物半導体層のn型クラッド層と、ノンドープ活性層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層のp型クラッド層と、高キャリア濃度のp型コンタクト層とを備える発光素子が記載されている。この従来のGaN系青色発光素子は、発光波長370nmで発光する。

[0004] 特許文献1:特許第2778405号公報(図1)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来のGaN系青色発光素子では、バンドギャップの関係でさらに短波長の紫外領域で発光する発光素子を得るのが困難である。

[0006] そこで、近年、バンドギャップがより大きく、紫外領域で発光する可能性がある物質としてβ-Ga₂O₃が期待されている。β-Ga₂O₃バルク単結晶は、FZ(Floating Zone)法により得られており、ウエーハ加工することにより、半導体として利用することができる。FZ法により得られたβ-Ga₂O₃バルク単結晶はn型導電性を示す。

[0007] ところで、Ga₂O₃系単結晶を基板あるいは薄膜として使用する場合、導電性を必要とする場合には抵抗率を制御する必要があるが、従来は意図的に不純物をドーピン

グしなくとも Ga_2O_3 系単結晶の基板あるいは薄膜は、n型導電性を示すので、広範に渡る抵抗率の制御が困難であった。

[0008] 一方、高絶縁性を必要とする場合もあるが、従来は高絶縁性の Ga_2O_3 系単結晶の基板あるいは薄膜を作ることは困難であった。酸素欠陥濃度を減少させ、絶縁性を上げるために、例えば、空気中で温度900°Cで6日間のアニールを必要とした。

[0009] 従って、本発明の目的は、 Ga_2O_3 系単結晶の導電性制御を効率よく行うことができる Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法を提供することにある。

[0010] さらに、本発明の目的は、高絶縁性の Ga_2O_3 系単結晶を作製することができる Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記目的を達成するため、 Ga_2O_3 系単結晶に所定のドーパントを添加することにより所望の抵抗率を得ることを特徴とする Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法を提供する。

[0012] 前記所定のドーパントは、前記 Ga_2O_3 系単結晶を低抵抗化させるIV族元素であることが好ましい。

[0013] 前記IV族元素は、Si、Hf、Ge、Sn、TiまたはZrであることが好ましい。

[0014] 所定量の前記IV族元素を添加することにより、前記所望の抵抗率として 2.0×10^{-3} ～ $8.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ の値を得ることが好ましい。

[0015] 前記 Ga_2O_3 系単結晶は、そのキャリア濃度が、前記所望の抵抗率の範囲において、 5.5×10^{15} ～ $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ に制御されることが好ましい。

[0016] 前記所定のドーパントは、前記 Ga_2O_3 系単結晶を高抵抗化させるII族元素であることが好ましい。

[0017] 前記II族元素は、Mg、BeまたはZnであることが好ましい。

[0018] 所定量の前記II族元素を添加することにより、前記所望の抵抗率として $1.0 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 以上を得ることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、 Ga_2O_3 系単結晶からなる基板あるいは薄膜を成長させる過程において不純物として含まれているSiによってn

型導電性が付与されていることを見出したので、Siを除去することによって、 Ga_2O_3 系単結晶を高純度化し、ドーパントの添加濃度に応じて抵抗率を可変することが可能となった。

[0020] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、ドーパントとしてIV族元素であるSi、Hf、Ge、Sn、TiまたはZrを用いることとしたため、Gaと置換することによりn型導電性を示す基板または薄膜を形成することができる。

[0021] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、所望の抵抗率として $2.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ である低抵抗の基板または薄膜を製作することができるため、種々の発光素子の基板または薄膜として使用することができる。

[0022] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、 Ga_2O_3 系単結晶のキャリア濃度を $5.5 \times 10^{15} \sim 2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ に制御することができるため、所望のキャリア濃度に設定することができるので、発光素子の電気的特性を均一化することができる。

[0023] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、ドーパントとしてII族元素であるMg、BeまたはZnを使用することとしたため、容易に絶縁性とすることができます、絶縁性が要求される用途に用いることができる。

[0024] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、II族元素を添加することにより、所望の抵抗率として $1.0 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率の Ga_2O_3 系単結晶基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の第1の実施の形態に係る発光素子の断面図である。

[図2]n型ドーパントとしてSiを使用したときのドーパント濃度とキャリア濃度および抵抗率との関係を示す図である。

[図3]本発明の第2の実施の形態に係る発光素子の断面図である。

符号の説明

- [0026] 1 発光素子
- 2 n型 $\beta-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 基板
- 4 透明電極

- 5 電極
- 6 パッド電極
- 8 ワイヤ
- 9 接合層
- 37 n側電極
- 50 n型 β - Ga_2O_3 基板
- 51 n型 AlGaO_3 クラッド層
- 52 β - Ga_2O_3 活性層
- 53 p型 β - Ga_2O_3 クラッド層
- 54 p型 β - Ga_2O_3 コンタクト層
- 55 絶縁型 β - Ga_2O_3 基板
- 56 n型 β - Ga_2O_3 コンタクト層
- 58 ワイヤ
- 59 接合部
- 70 出射光
- 71 発光光
- 80 プリント基板
- 81 接着剤

発明を実施するための最良の形態

[0027] 図1は、本発明の第1の実施の形態に係る発光素子を示す。この発光素子1は、 β - Ga_2O_3 単結晶からなるn型導電性を示すn型 β - Ga_2O_3 基板50に、n型導電性を示すn型 β - AlGaO_3 クラッド層51、 β - Ga_2O_3 からなる活性層52、p型導電性を示すp型 β - AlGaO_3 クラッド層53、および β - Ga_2O_3 単結晶からなるp型導電性を示すp型 β - Ga_2O_3 コンタクト層54を順次積層したものである。

[0028] また、この発光素子1は、このp型 β - Ga_2O_3 コンタクト層54の上面に形成される透明電極4と、透明電極4の上面の一部に形成されるパッド電極6と、n型 β - Ga_2O_3 基板50の下面の全面に形成されるn側電極37とを備える。パッド電極6は、例えばPtから形成され、パッド電極6にワイヤ8が接合部9を介して接合されており、n側電極37

7は、例えば、Auから形成される。

[0029] この発光素子1は、接着剤81あるいは金属ペーストを介してプリント基板80に搭載されて図示しないプリン配線に接続される。

[0030] ここで、p型 β -AlGaO₃ クラッド層53のキャリア濃度よりp型 β -Ga₂O₃ コンタクト層54のキャリア濃度を高く形成する。また、同様に、n型 β -AlGaO₃ クラッド層51のキャリア濃度よりn型 β -Ga₂O₃ 基板50のキャリア濃度を高く形成する。

[0031] β -Ga₂O₃ 活性層52は、n型 β -AlGaO₃ クラッド層51およびp型 β -AlGaO₃ クラッド層53によりサンドイッチ状に挟まれたダブルヘテロ接合とされており、活性層52は、各クラッド層51、53のバンドギャップよりも小さなバンドギャップを有する β -Ga₂O₃ により形成する。

[0032] 以下、この実施の形態について説明する。

(1) n型導電性を示す β -Ga₂O₃ 基板の製作および導電率制御
基板がn型導電性を示すためには、基板中のGaがn型ドーパントと置換される必要がある。Gaがn型ドーパントと置換されるガリウム置換型n型ドーパントとして、Si、Hf、Ge、Sn、TiおよびZrが挙げられる。

[0033] n型導電性を示す基板は、以下のように製作する。まず、FZ法により β -Ga₂O₃ 単結晶を形成する。すなわち、 β -Ga₂O₃ 種結晶とn型ドーパントであるHfやSi等を含む β -Ga₂O₃ 多結晶素材とを別個に準備し、石英管中で β -Ga₂O₃ 種結晶と β -Ga₂O₃ 多結晶素材とを接触させてその部位を加熱し、 β -Ga₂O₃ 種結晶と β -Ga₂O₃ 多結晶素材との接触部分で両者を溶融する。溶解した β -Ga₂O₃ 多結晶素材を β -Ga₂O₃ 種結晶とともに結晶化させると、 β -Ga₂O₃ 種結晶上にn型ドーパントであるHfやSiを含む β -Ga₂O₃ 単結晶が生成される。次に、この β -Ga₂O₃ 単結晶に切断等の加工を施すことにより、導電率が制御されたn型導電性を示す基板が得られる。ここで、 β -Ga₂O₃ 多結晶素材は、不純物としてのSi濃度の低いもの、例えば、6Nのものを用いる。

[0034] β -Ga₂O₃ からなるn型導電性を示す基板の導電率を制御する方法には、FZ法によりHf、Si等を含むn型ドーパント濃度を制御する方法が挙げられる。

[0035] (2) n型導電性を示す薄膜の製作および導電率制御

n型導電性を示す薄膜は、PLD(Pulsed Laser Deposition)法、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法、MOCVD(Metal Organic Vapor Deposition)法、スパッタ法等の物理的気相成長法、熱CVD(Chemical Vapor Deposition)、プラズマCVD等の化学的気相成長法等により形成することができる。

[0036] PLD法による成膜を説明する。n型導電性を示すためには、薄膜中のGaが少なくともn型ドーパントと置換される必要がある。Gaがn型ドーパントと置換されるガリウム置換型n型ドーパントとして、Si、Hf、Ge、Sn、TiおよびZrが挙げられる。

[0037] PLD法において、ガリウム置換型n型ドーパントをドープする方法には、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ とn型ドーパントの酸化物との焼結体よりなるターゲット、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ とn型ドーパントの酸化物の固溶体単結晶よりなるターゲットを用いる方法がある。

[0038] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ からなるn型導電性を示す薄膜の導電率をPLD法において制御する方法では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ とn型ドーパント酸化物の成分比を変える方法がある。

[0039] 図2は、n型ドーパントとしてSiを使用したときのドーパント濃度とキャリア濃度および抵抗率との関係を示す。Si濃度を例えれば、 1×10^{-5} ～ 1 mol\% に変化させることにより、抵抗率が 2.0×10^{-3} ～ $8 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 、キャリア濃度が 5.5×10^{15} ～ $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲の値となる。このことから、ドーパント濃度を制御することにより、抵抗率およびキャリア濃度を変えることができる。なお、 5.5×10^{15} という低キャリア濃度が得られたのは、6Nという高純度の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 多結晶素材を使用したこと、およびいわゆるクリーンルーム内にFZ法またはPLD法を行う装置を設置し、また、必要なガス、器具等も清浄なものを使用したこと等によるものである。

[0040] 上述したn型ドーパントの中で、Hf、SiおよびSnが特に良好な制御性を示すことを確認した。

[0041] (3) p型導電性を示す薄膜の製造方法

p型導電性を示す薄膜は、PLD法、MBE法、MOCVD法等の物理的気相成長法、熱CVD、プラズマCVD等の化学的気相成長法等により成膜することができる。

[0042] PLD法による成膜を説明する。p型導電性を示すためには、薄膜中のGaがp型ドーパントと置換されるか、薄膜中の酸素がp型ドーパントと置換されるか、Ga欠陥によらなければならない。

Gaがp型ドーパントと置換されるガリウム置換型p型ドーパントとして、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Tl、Pb等が挙げられる。酸素がp型ドーパントと置換される酸素置換型p型ドーパントとして、P等が挙げられる。

[0043] PLD法によりガリウム置換型p型ドーパントをドープする方法および酸素置換型p型ドーパントをドープする方法は、薄膜成長工程でp型ドーパントをドープする方法である。p型ドーパントをドープする方法には、下記の方法がある。すなわち、Gaとp型ドーパントの合金からなるターゲット、 β -Ga₂O₃とp型ドーパントの酸化物との焼結体からなるターゲット、 β -Ga₂O₃とp型ドーパントの酸化物との固溶体単結晶からなるターゲット、またはGa金属からなるターゲットおよびp型ドーパントからなるターゲットを用いる方法等がある。

[0044] また、Ga欠陥によりP型導電性を示す薄膜は、ターゲットとしてGa金属、 β -Ga₂O₃焼結体、あるいは β -Ga₂O₃結晶(単結晶、多結晶)を用い、プラズマガンによりラジカルにされたN₂Oの雰囲気中で成膜することにより作製できる。

[0045] (5) 電極

電極は、オーミック接触が得られる材料で形成される。例えば、n型導電性を示す薄膜あるいは基板には、Au、Al、Ti、Sn、Ge、In、Ni、Co、Pt、W、Mo、Cr、Cu、Pb等の金属単体、これらのうち少なくとも2種の合金(例えば、Au-Ge合金)、これらを2層構造に形成するもの(例えば、Al/Ti、Au/Ni、Au/Co)、あるいはITOを用いる。p型導電性を示す薄膜あるいは基板には、Au、Al、Be、Ni、Pt、In、Sn、Cr、Ti、Zn等の金属単体、これらのうち少なくとも2種の合金(例えば、Au-Zn合金、Au-Be合金)、これらを2層構造に形成するもの(例えば、Ni/Au)あるいはITOを用いる。

[0046] 本発明の第1の実施の形態に係る発光素子によれば、下記の効果を奏する。

(イ)ドーパント濃度を制御することにより、抵抗率およびキャリア濃度を変えることができるため、所望のキャリア濃度を有する薄膜や基板を製作することができる。

(ロ)発光素子1の基板抵抗が小さくなり、順方向電圧Vfが小さくなる。

(ハ)n型 β -Ga₂O₃基板50は、導電性を有するため、基板の上下から電極を取り出

す垂直型の構造をとることができるので、層構成、製造工程の簡素化を図ることができる。

(二) 発光光は、透明電極4を透過して上方に出射する出射光70として外部に射出する他、n型 β -Ga₂O₃ 基板50の下面の方に向う発光光71は、例えば、n側電極37あるいは接着剤81により反射させられて上方に出射するため、出射光70のみを出射するものと比べて、発光強度が増大する。

[0047] 図3は、本発明の第2の実施の形態に係る発光素子を示す。この発光素子1は、 β -Ga₂O₃ 単結晶からなる絶縁型 β -Ga₂O₃ 基板55に、 β -Ga₂O₃ 単結晶からなるn型導電性を示すn型 β -Ga₂O₃ コンタクト層56、n型 β -AlGaO₃ クラッド層51、 β -Ga₂O₃ からなる活性層52、p型導電性を示すp型 β -AlGaO₃ クラッド層53、および β -Ga₂O₃ 単結晶からなるp型導電性を示すp型 β -Ga₂O₃ コンタクト層54を順次積層したものである。

[0048] また、この発光素子1は、p型 β -Ga₂O₃ コンタクト層54に形成される透明電極4と、透明電極4の一部に形成されるパッド電極6と、n型 β -Ga₂O₃ コンタクト層56の上に形成されるn側電極37とを備える。パッド電極6は、例えば、Ptから形成され、ワイヤ8が接合部9によって接続され、n側電極37は、例えば、Auから形成され、ワイヤ58が接合部59によって接続される。

[0049] この発光素子1は、接着剤81あるいは金属ペーストを介してプリント基板80に搭載され、プリント基板80の図示しないプリント配線に接続される。

[0050] ここで、p型 β -AlGaO₃ クラッド層53のキャリア濃度よりp型 β -Ga₂O₃ コンタクト層54のキャリア濃度を高く形成し、n型 β -AlGaO₃ クラッド層51のキャリア濃度よりn型 β -Ga₂O₃ コンタクト層56のキャリア濃度を高く形成する。

[0051] β -Ga₂O₃ 活性層52は、n型 β -AlGaO₃ クラッド層51およびp型 β -AlGaO₃ クラッド層53によりサンドイッチ状に挟まれたダブルヘテロ接合とされており、各クラッド層51、53のバンドギャップよりも小さなバンドギャップを有する β -Ga₂O₃ で形成される。

[0052] (6) 絶縁型基板の製造方法

絶縁型基板は、以下のように製作する。まず、n型導電性を示す基板の製造方法と

同様に、FZ法による。すなわち、 β — Ga_2O_3 種結晶と不純物としてのSi濃度の低い高純度の β — Ga_2O_3 多結晶素材とを別個に準備し、石英管中で β — Ga_2O_3 種結晶とp型ドーパントであるMg、BeまたはZnを含む β — Ga_2O_3 多結晶素材とを接触させてその部位を加熱し、 β — Ga_2O_3 種結晶と β — Ga_2O_3 多結晶素材との接触部分で両者を溶融する。溶解した β — Ga_2O_3 多結晶素材を β — Ga_2O_3 種結晶とともに結晶化させると、 β — Ga_2O_3 種結晶上にMgを含む β — Ga_2O_3 単結晶が生成される。次に、この β — Ga_2O_3 単結晶に切断等の加工を施すことにより、絶縁性を示す基板が得られる。ここで、Mgの添加量が、0.01mol%および0.05mol%のとき、得られた基板の抵抗値は、1000MΩ以上であり、絶縁性を示した。BeおよびZnを添加したときも β — Ga_2O_3 単結晶は、絶縁性を示した。

[0053] この第2の実施の形態によれば、以下の効果が得られる。

(イ) p型ドーパントを添加することにより絶縁性を有する薄膜や基板を製作することができるため、 β — Ga_2O_3 系単結晶でMIS構造の発光素子を製作することができる。

(ロ) この発光素子1は、発光素子1の基板抵抗が小さくなり、順方向電圧Vfが小さくなる。

(ハ) 活性層52を形成する β — Ga_2O_3 系単結晶が有する広いバンドギャップにより短波長、例えば、260nmの発光が可能となる。

(二) 絶縁型 β — Ga_2O_3 基板55およびn型 β — AlGaO_3 クラッド層51は、 β — Ga_2O_3 を主体に構成されているので、バッファ層を不要にすることが可能となり、結晶性の高いn型層を形成することができる。

(ホ) 絶縁型 β — Ga_2O_3 基板55が、発光領域で透過性が高いので、光の取り出し効率を高くすることができる。

(ヘ) 発光光は、透明電極4を透過して上方に出射する出射光70として外部に射出する他、絶縁型 β — Ga_2O_3 基板55の下面の方に向う発光光71は、例えば、接着剤81により反射させられて上方に出射する。従って、発光光71が直接外部に出射するのと比べて、発光強度が増大する。

(ト) 絶縁型 β — Ga_2O_3 基板55や各層51、52、54、56に酸化物系 β — Ga_2O_3 系単結晶を用いているため、高温の大気中でも安定に動作する発光素子を形成することができる。

できる。

(チ)プリント基板やリードフレームとの接続方法が、フリップチップ・ボンディングが可能となるので、発光領域からの発熱を効率よくプリント基板や、リードフレームに逃がすことができる。

[0054] 第1および第2の実施の形態において、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を使用する場合について説明したが、他のタイプの Ga_2O_3 であってもよい。

[0055] また、第1および第2の実施の形態において、発光素子について説明したが、入射光を電気信号に変換するフォトセンサにも適用することができる。

[0056] また、活性層52は、 $\beta\text{-GaInO}_3$ により形成してもよい。この時クラッド層として $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ で形成しても良い。また活性層52として、発光効率を高めることができる量子井戸構造のものであってもよい。

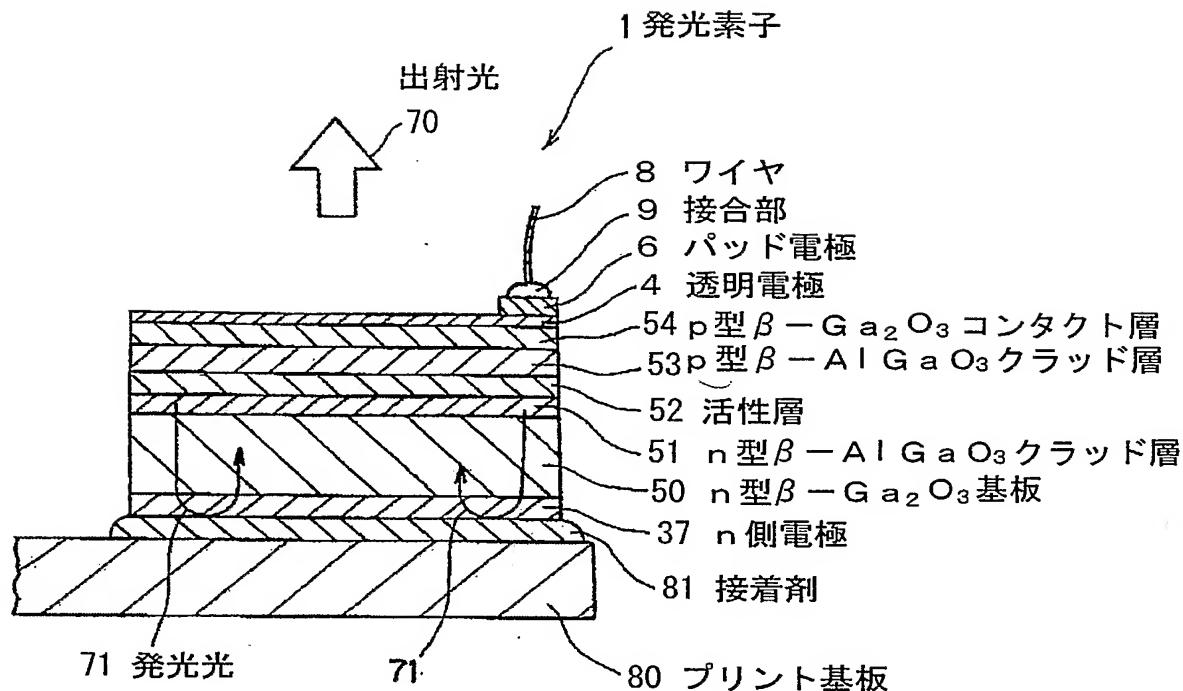
産業上の利用可能性

[0057] 本発明の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法によれば、Siを除去することによって、 Ga_2O_3 系単結晶を高純度化し、ドーパントの添加濃度に応じて抵抗率を可変することができる。この発明は、発光素子の製造に利用される。

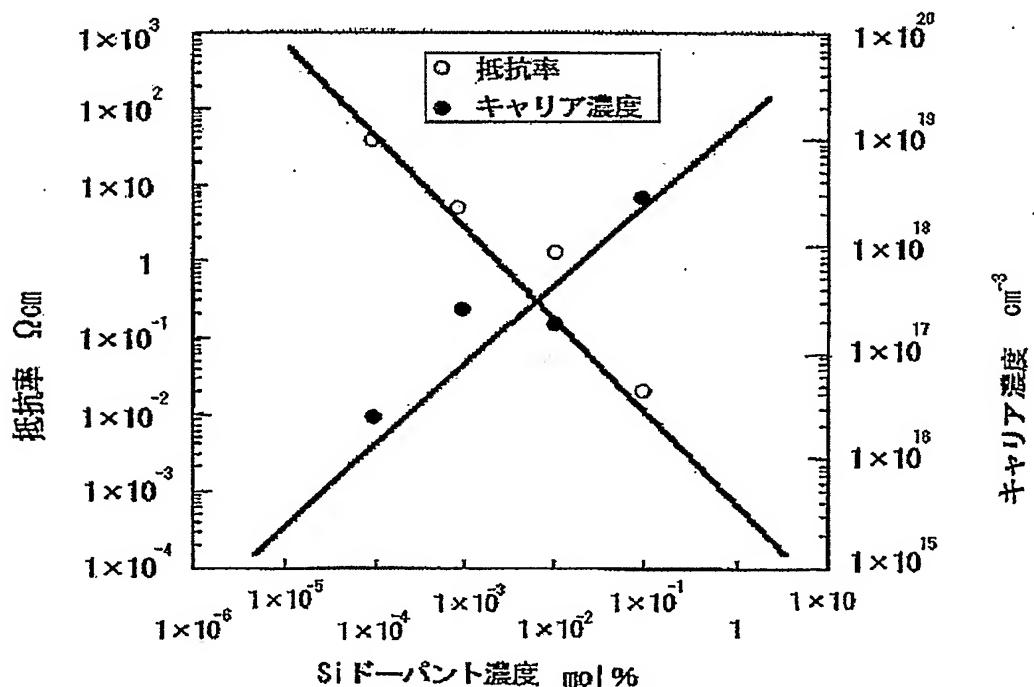
請求の範囲

- [1] Ga_2O_3 系単結晶に所定のドーパントを添加することにより所望の抵抗率を得ることを特徴とする Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [2] 前記所定のドーパントは、前記 Ga_2O_3 系単結晶を低抵抗化させるIV族元素であることを特徴とする請求項1記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [3] 前記IV族元素は、Si、Hf、Ge、Sn、TiまたはZrであることを特徴とする請求項2記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [4] 所定量の前記IV族元素を添加することにより、前記所望の抵抗率として $2.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ の値を得ることを特徴とする請求項2記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [5] 前記 Ga_2O_3 系単結晶は、そのキャリア濃度が、前記所望の抵抗率の範囲において $5.5 \times 10^{15} \sim 2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ に制御されることを特徴とする請求項4記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [6] 前記所定のドーパントは、前記 Ga_2O_3 系単結晶を高抵抗化させるII族元素であることを特徴とする請求項1記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [7] 前記II族元素は、Mg、BeまたはZnであることを特徴とする請求項6記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。
- [8] 所定量の前記II族元素を添加することにより、前記所望の抵抗率として $1.0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 以上を得ることを特徴とする請求項6記載の Ga_2O_3 系単結晶の導電率制御方法。

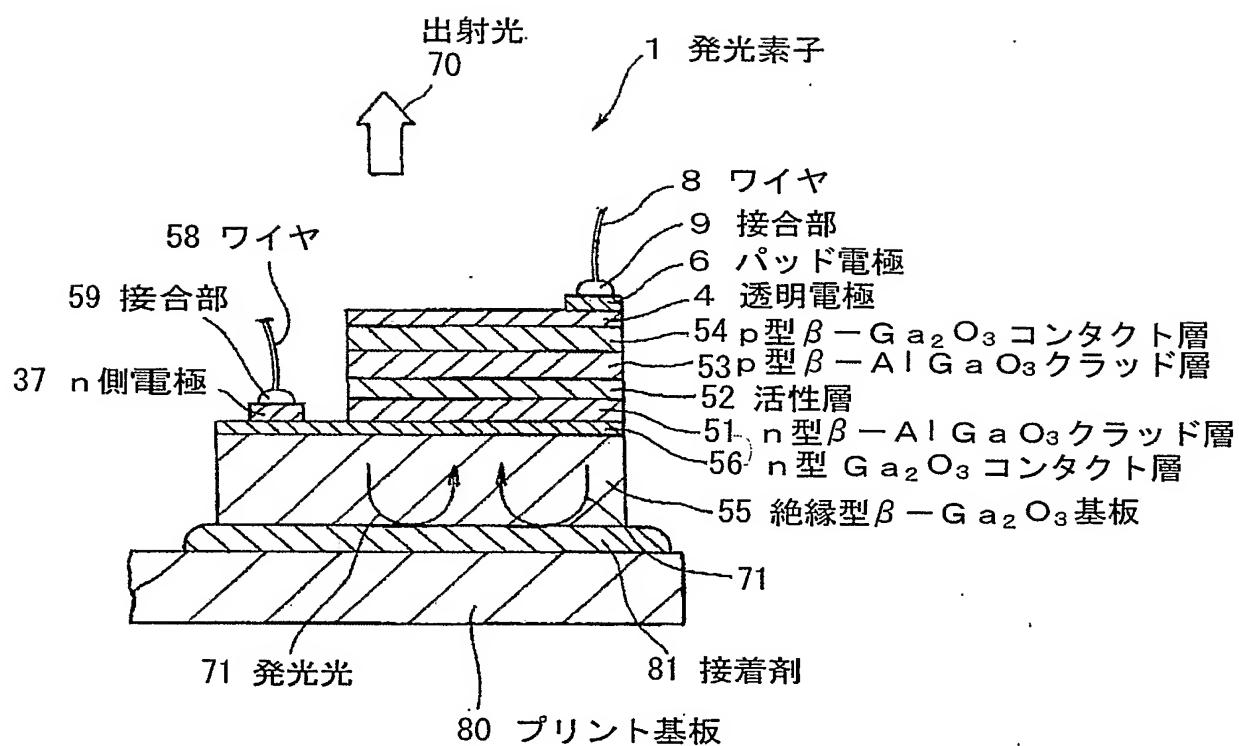
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 Int.Cl⁷ H01L33/00, C23C14/08, C30B29/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl⁷ H01L21/205;33/00, H01S5/00-5/50, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 Elsevier: (Ga203 or (gallium oxide)) and single and crystal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARWIG, T. et al., "Electrical properties of β -Ga ₂ O ₃ single crystals. II", In: Journal of Solid State Chemistry, 15 January, 1978 (15.01.78), Vol.23, pages 205 to 211	1-4, 6-8
X	HARWIG, T. et al., "Electrical properties of β -Ga ₂ O ₃ single crystals", In: Solid State Communications, 1976, Vol.18, pages 1223 to 1225	1-4, 6-8
X	UEDA, N. et al., "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga ₂ O ₃ single crystals", In: Applied Physics Letters, June, 30, 1997, Vol.70, Issue 26, pages 3561 to 3563	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 12 April, 2005 (12.04.05)

 Date of mailing of the international search report
 26 April, 2005 (26.04.05)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TOMM, Y. et al., "Floating zone growth of β -Ga ₂ O ₃ : A new window material for optoelectronic device applications", In: Solar Energy Materials & Solar Cells, February, 2001, Vol.66, pages 369 to 374	1-3
X	FRANK, J. et al., "Electrical doping of gas-sensitive, semiconducting Ga ₂ O ₃ thin films", In: Sensors and Actuators B: Chemical, August 1996, Vol.34, pages 373 to 377	1-3, 6-7
X	US 2003/0107098 A1 (OTA et al.), 12 June, 2003 (12.06.03), Abstract; Par. Nos. [0046], [0055] to [0056]; table 1 & JP 2002-093243 A & EP 001306858 A1 & WO 2002/005296 A1	1-3
Y	US 2004/000708 A1 (ICHINOSE et al.), 15 January, 2004 (15.01.04), Par. Nos. [0038] to [0044] & JP 2004-056098 A & EP 001367657 A2 & CN 001474466 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L33/00, C23C14/08, C30B29/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/205;33/00, H01S5/00-5/50, C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Elsevier: (Ga203 or (gallium oxide)) and single and crystal

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	HARWIG, T., et al., "Electrical properties of β -Ga ₂ O ₃ single crystals. II", In: Journal of Solid State Chemistry, 15 January 1978, Vol.23, pp. 205-211	1-4, 6-8
X	HARWIG, T., et al., "Electrical properties of β -Ga ₂ O ₃ single crystals", In: Solid State Communications, 1976, Vol.18, pp. 1223-1225	1-4, 6-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。」

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 2005

国際調査報告の発送日

26. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

笹野 秀生

2K 9519

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	UEDA, N., et al., "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga ₂ O ₃ single crystals", In: Applied Physics Letters, June 30, 1997, Volume 70, Issue 26, pp. 3561 - 3563	1 - 5
X	TOMM, Y. et al., "Floating zone growth of β -Ga ₂ O ₃ : A new window material for optoelectronic device applications", In: Solar Energy Materials & Solar Cells, February 2001, Vol.66, pp.369-374	1 - 3
X	FRANK, J., et al., "Electrical doping of gas-sensitive, semiconducting Ga ₂ O ₃ thin films", In: Sensors and Actuators B: Chemical, August 1996, Vol.34, pp.373-377	1 - 3, 6 - 7
X	US 2003/0107098 A1 (OTA et al.) 2003.06.12, ABSTRACT, [0046], [0055] - [0056], TABLE 1 & JP 2002-093243 A & EP 001306858 A1 & WO 2002/005296 A1	1 - 3
Y	US 2004/0007708 A1 (ICHINOSE et al.) 2004.01.15, [0038] - [0044] & JP 2004-056098 A & EP 001367657 A2 & CN 001474466 A	1 - 8